



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Inventor: Takeya SAKAI, et al.
Application No.: U.S. Appln. No. 10/026,432
Group Art Unit: 1772

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 6月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-196013

[ST.10/C]:

[JP2001-196013]

出 願 人

Applicant(s):

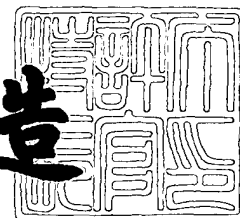
林テレンプ株式会社

RECEIVED
APR 25 2002
TC 1700

2002年 2月 5日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3117803

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-TR00-K06

【提出日】 平成13年 6月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08J 7/00

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区上前津1丁目4番5号林テレンプ株式会社内

 【氏名】 酒井 丈也

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津2545-5

 【氏名】 植月 正雄

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市辻井4丁目7-31-8

 【氏名】 川月 喜弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000251060

 【住所又は居所】 名古屋市中区上前津1丁目4番5号

 【氏名又は名称】 林テレンプ株式会社

 【代表者】 林 勇夫

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 041922

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学異方素子の製造方法、および光学異方素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 感光性の重合体ないしは感光性の重合体と低分子化合物の混合体で形成された膜に、互いに電界振動面が異なる直線偏光性の光を少なくとも 2 方向から照射し、この際すくなくとも一方向から照射される光は、その照射方向が前記膜の法線方向に対して斜め方向照射であることを特徴とする、光学異方素子の製造方法。

【請求項 2】 前記感光性の重合体ないしは感光性の重合体と低分子化合物の混合体で形成された膜に対する直線偏光性の光の照射が、前記感光性の重合体ないしは感光性の重合体と低分子化合物の混合体で形成された膜の表裏面両方向からなされることを特徴とする、請求項 1 に記載の光学異方素子の製造方法。

【請求項 3】 前記感光性の重合体ないしは感光性の重合体と低分子化合物の混合体で形成された膜を加熱、および／または冷却する工程を含むことを特徴とする、光学異方素子の製造方法。

【請求項 4】 前記感光性の重合体ないしは感光性の重合体と低分子化合物の混合体で形成された膜を架橋する工程を含むことを特徴とする、光学異方素子の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 ～請求項 4 に記載の製造方法によって製造されたことを特徴とする、光学異方素子。

【請求項 6】 前記感光性の重合体が液晶性を有することを特徴とする、請求項 5 に記載の光学異方素子。

【請求項 7】 請求項 1 ～請求項 4 に記載の製造方法によって製造された光学異方素子に、一軸性屈折率楕円体層または／および二軸性屈折率楕円体の層を付加して構成されることを特徴とする、光学異方素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性の重合体と低分子化合物の混合体の膜に、直線偏光性の光を

照射する（偏光露光する）ことによって、位相差とその角度依存性を任意に発現させた光学異方素子の製造法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

位相差フィルムは、互いに垂直な主軸方向に振動する直線偏光成分を通過させ、この二成分間に必要な位相差を与える複屈折を有する光学異方素子である。このような光学異方素子は液晶表示分野にも活用されてきており、特に、光軸を傾斜させた光学異方素子は光学補償フィルムとして液晶表示装置の視野角拡大に役立つ。

【 0 0 0 3 】

このような光軸を傾斜させた光学異方素子を製造する従来技術が報告されている。例えば、特許登録 2 6 4 0 0 8 3 号には、ラビング配向膜、S i O 斜方蒸着配向膜によりディスコティック液晶を傾斜配列させた光学異方素子が記載されている。また、特開平 1 0 - 3 3 2 9 3 3 号では、正の複屈折性を有する液晶性高分子をラビング配向膜、S i O 斜方蒸着配向膜上に傾斜配列させたフィルムと負の屈折率楕円体の層とによって構成される光学異方素子が記載されている。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、これらのような一軸性の屈折率楕円体を傾斜配向させた光学異方素子では、液晶セルの上基板と下基板近傍の傾斜配向した液晶分子を光学補償するために、2 枚の光学異方素子が必要となる。更には、上記のような配向膜を用いる方法では、配向膜の配向処理工程、液晶材料の配向工程など製造工程が煩雑となり、大面積の屈折率楕円体を傾斜させた光学異方素子の製造費が高くなる。また、配向膜が液晶表示装置の表示特性に好ましくない影響を与える場合には、剥離や溶解などの方法により該配向膜を除去する必要がある。位相差に角度依存性を有する光学異方素子を製造する他の方法として、無機誘電体を斜方蒸着する方法が提案されているが、長尺状シート上に連続して蒸着膜を形成するには、装置が大掛かりになったり、工程が煩雑になるなどして、製造費を抑えることが困難である。また、液晶表示装置の視野角拡大効果を十分に発現するには、このような液晶成分を傾斜配向させた層と一軸性または／および負の複屈折性の層な

どと組み合わせる必要があり、該両層を光学的に影響のない接着層などで貼り合わせるため工程が煩雑になることも問題である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

高分子フィルムの延伸配向によって作製された光学異方素子は、分子の配向が延伸方向に限られ光軸を傾斜させることが著しく困難である。

一方、配向処理した基材上で液晶性化合物を配列させる方法や無機誘電体を斜方蒸着する方法では、光軸を傾斜させた光学異方素子を作製することは可能であるが、低コストで大面積の屈折率楕円体を傾斜させた光学異方素子を得ることはできない上、液晶表示装置の視野角拡大効果を得るには2枚の光学異方素子が必要である。

本発明では、簡便な工程で、大量生産に適し1枚でも視野角拡大効果が得られる光学異方素子およびその製造法を提供する。

【0006】

【課題を解決する手段】

本発明の光学異方素子およびその製造方法（による光学異方素子）では、感光性の重合体ないしは感光性の重合体と低分子化合物の混合体の膜に互いに電界振動面が異なる直線偏光性の光を膜に少なくとも2方向から照射することによって、光軸を任意に傾斜させて配向させた層を形成できるので、1枚でも液晶表示装置の視野角拡大に有効な光学異方素子を簡便な工程で製造する方法を実現する。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の詳細を説明する。本発明に用いられる感光性の重合体は、液晶性高分子のメソゲン成分として多用されているビフェニル、ターフェニル、フェニルベンゾエート、アゾベンゼンなどの置換基と、桂皮酸基（または、その誘導体基）などの感光性基を結合した構造を含む側鎖を有し、炭化水素、アクリレート、メタクリレート、マレイミド、N-フェニルマレイミド、シロキサンなどの構造を主鎖に有する高分子である。該重合体は同一の繰り返し単位からなる単一重合体または構造の異なる側鎖を有する単位の共重合体でもよく、あるいは感

光性基を含まない側鎖を有する単位を共重合させることも可能である。また、混合する低分子化合物も、メソゲン成分として多用されているビフェニル、ターフェニル、フェニルベンゾエート、アゾベンゼンなどの置換基を有し、該メソゲン成分とアリル、アクリレート、メタクリレート、桂皮酸基（または、その誘導体基）などの官能基を、屈曲性成分を介してまたは、介さず結合した結晶性または、液晶性を有する化合物である。これら低分子化合物を混合する場合、単一の化合物のみとは限らず複数種の化合物を混合することも可能である。

【0008】

感光性の重合体ないしは感光性の重合体と低分子化合物の混合体は基材上に塗布し製膜されるが、該基材に一軸性屈折率楕円体の層または／および二軸性屈折率楕円体の層を用いることも可能である。該一軸性屈折率楕円体の層または／および二軸性屈折率楕円体の層としては、ポリカーボネートやトリアセチルセルロースなどの高分子材料を一軸または二軸延伸したもの、本発明のような感光性材料に光照射し複屈折を発現させたものなどが挙げられる。但し、所望の光学特性を有するものであればこれらに限定されるものではない。

【0009】

図2および図3によって、この種の感光性の重合体と低分子化合物の混合体を基板上に塗布して形成した塗布膜20に直線偏光性の光L（矢印mで示す振動方向を有する）を照射し（また加熱等の配向処理をおこなった）場合の、塗布膜内に生じる変化を示す（照射前＝図2、照射、配向処理後＝図3）。

【0010】

塗布膜20は、製膜時には等方性であり、感光性の重合体の側鎖部（長楕円で示される）および低分子化合物（円柱で示される）は特定方向を向いていない。

この塗布膜20にある特定方向から直線偏光性の光L（矢印mで示す振動方向を有する）が照射（偏光露光）する場合、膜内には照射光の振動方向mかつ照射光進行方向に対し垂直方向に対応した向きにある感光性の高い配置の側鎖2aと感光性の乏しい配置の側鎖2bが存在している。また、低分子化合物2cが無秩序に共存している。

この膜を偏光露光すると、照射光の電界振動方向かつ進行方向に対し垂直方向

に対応した向きにある配置の側鎖 2 a の光反応が優先的に進行する。

【0011】

図 3 は、図 2 の膜 2 0 に光照射し反応が進行した後の膜 3 0 を示す。

偏光露光後の分子運動により、光反応を起こさなかった重合体の側鎖 3 b (2 b) と低分子化合物 3 c (2 c) も光反応した側鎖 3 a (2 a) と同じ方向に配向する。その結果、塗布膜全体において、照射した直線偏光の電界振動方向かつ照射光進行方向に対し垂直方向に重合体の側鎖と低分子化合物の分子が配向し、位相差が誘起され光学異方素子となる。

光反応を進めるには、感光基の部分が反応し得る波長の光の照射を要する。この波長は、感光基の種類によっても異なるが、一般に 200 - 500 nm であり、中でも 250 - 400 nm の有効性が高い場合が多い。

【0012】

発明者は、感光性の重合体ないし感光性の重合体と低分子化合物の混合体で形成された塗布膜の上記のような性質に着目し、互いに電界振動面が異なる直線偏光性の光を膜に少なくとも 2 方向から照射することによって位相差の角度依存性を任意に制御した全く新しい光学異方素子を調製できることを見出し本発明に至った。

図 1 に示すように、感光性の重合体ないしは感光性の重合体と低分子化合物の混合体で形成された膜 1 1 に、互いに電界振動面が異なる直線偏光性の光 (L_1)、(L_2)、(L_3) を等しい露光量で特定の 3 方向から照射した膜 (図 4) を例にとり説明する。

図 4 において、屈折率楕円体 4 1、4 2、4 3 が混在している層 4 0 を光が通過するとき、互いに垂直な主軸方向に振動する直線偏光成分間と与えられる位相差は、各々屈折率楕円体により与えられる位相差を合成したものとなる。

図 4 の配置をとっている場合、面内の位相差は無く、O 方向から光が通過する場合、3 つの屈折率楕円体から合成される屈折率楕円体の屈折率は、面平行方向 > 面垂直方向となる。反対に、P 方向から光が通過する場合、3 つの屈折率楕円体から合成される屈折率楕円体の屈折率は、面平行方向 < 面垂直方向となる。

また、Q、Q' 方向から光が通過する場合、3 つの屈折率楕円体から合成され

る屈折率楕円体の屈折率は、屈折率楕円体 4 1、4 2、4 3 の長軸 4 1 a、4 2 a、4 3 a の傾き角 α 、 β 、 γ によって異なる。このような光学異方素子の光学特性は、該光学異方素子が装着される液晶表示装置の光学特性によって設計されるものである。また、液晶表示装置の光学補償には、偏光板を含め該装置を構成する全ての光学系の位相差を考慮し光学異方素子の位相差を調整する必要がある。

【0 0 1 3】

感光性の重合体ないしは感光性の重合体と低分子化合物の混合体は基材上に塗布し製膜されるが、該基材に一軸性屈折率楕円体層または／および二軸性屈折率楕円体層を用いることも可能である。該一軸性屈折率楕円体層または／および二軸性屈折率楕円体層としては、ポリカーボネートやトリアセチルセルロースなどの高分子材料を一軸または二軸延伸したもの、本発明のような感光性材料に光照射し位相差を発現させたものなどが挙げられる。但し、所望の光学特性を有するものであればこれらに限定されるものではない。

前述の偏光露光後の分子運動による配向は、基板を加熱することにより促進される。基板の加熱温度は、光反応した部分の軟化点より低く、光反応しなかった側鎖と低分子化合物の軟化点より高いことが望ましい。このように偏光露光したのち加熱し未反応側鎖を配向させた膜または加熱下で偏光露光し配向させた膜を該高分子の軟化点以下まで冷却すると分子が凍結され、本発明の配向膜が得られる。低分子化合物が低分子化合物同士、もしくは該重合体に対して熱および／または光反応性を有している場合には、配向が強固に固定されるため耐熱性の向上が期待される。このような場合、再配向時の分子運動を妨げないよう、露光量を抑えるか反応性を調整するなどして、光反応点の密度を制御する必要がある。

【0 0 1 4】

また、低分子化合物を混合することは、適量ならば曇り度を抑制する効果がある反面、過剰に添加すると曇り度の増加、配向性の低下を引き起こす。このような観点から、感光性の重合体または低分子化合物の種類にもよるが、低分子化合物を 0.1 wt %～80 wt % 添加しても光学異方素子は製造可能であるが、好ましくは 5 wt %～50 wt % であることが望ましい。

ここで、感光性の重合体と低分子化合物の相溶性が十分でない場合には、製膜時ないしは偏光露光後の基板の加熱によって相分離や可視光の散乱を誘起しうる大きさの結晶を生成し曇り度の増加の原因となる。この相分離や微結晶の生成を抑制するためには、重合体と低分子化合物の相溶性を調節する必要がある。この相溶性の尺度として Polymer Engineering and Science, Vol. 7, No. 2, 147 (1974) に記載されているような蒸発エネルギー (ΔE_v) と分子容 (V) から計算式 (1) をもって算出される溶解性パラメーター (σ) を便宜的に利用でき、重合体と低分子化合物の溶解性パラメーター (σ) の比: z が、 $0.93 < z < 1.06$ の範囲である場合に相分離や微結晶の生成を効果的に抑制できることが実験により判明している。

$$\sigma = (\Delta E_v / V)^{1/2} \quad \text{計算式 (1)}$$

【 0 0 1 5 】

また、曇り度は、膜厚が厚くなり分子配向が乱れると増加しやすくなる。該曇り度を抑制するには、膜厚を薄くすることが有効である。膜厚を薄くすると位相差の低下に繋がるが、基材の両面に材料溶液を塗布し、一層当りの膜厚を薄くすることにより、光学異方素子全体の位相差を低下させることなく曇り度を抑制できる。また、大きな位相差を得る手法として、膜を積層する方法が挙げられる。この場合、先に製膜し、偏光露光した膜上に材料溶液を塗布し積層するが、この先に形成された膜の破壊を防ぐために、溶解性を下げた溶媒に重合体および低分子化合物を溶解し用いることが有効である。また、表面の感光性の重合体と低分子化合物の混合体の膜側および裏面の基材（もしくは、裏面の感光性の重合体と低分子化合物の混合体の膜側）からの両側より偏光露光することによって、効率よく位相差を発現させることもできる。用いる基材は感光性の重合体の反応しうる波長の光の透過性を有している限りどのような材料でも良いが、光透過率が高い程、露光量が少なくて済み、製造工程上有利となる。

【 0 0 1 6 】

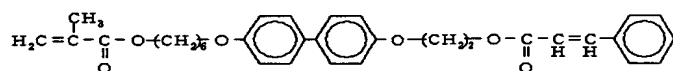
本発明における原料化合物の例に関する合成方法を以下に示す。

(単量体 1)

4, 4' - ビフェニルジオールと 2 - クロロエタノールを、アルカリ条件下で

加熱することにより、4-ヒドロキシ-4'-ヒドロキシエトキシビフェニルを合成した。この生成物に、アルカリ条件下で1, 6-ジブロモヘキサンを反応させ、4-(6-ブロモヘキシルオキシ)-4'-ヒドロキシエトキシビフェニルを合成した。次いで、リチウムメタクリレートに反応させ、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-4'-(6-メタクリロイルオキシヘキシルオキシ)ビフェニルを合成した。最後に、塩基性の条件下において、塩化シンナモイルを加え、化学式1に示されるメタクリル酸エステルを合成した。

【化1】



--- (化学式 1)

【0017】

(重合体1)

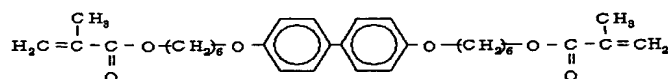
単量体1をテトラヒドロフラン中に溶解し、反応開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を添加して重合することにより重合体1を得た。この重合体1は、47-75℃の温度領域において、液晶性を呈した。

【0018】

(低分子化合物1)

4, 4'-ビフェニルジオールと1, 6-ジブロモヘキサンを、アルカリ条件下で反応させ、4, 4'-ビス(6-ブロモヘキシルオキシ)ビフェニルを合成した。次いで、リチウムメタクリレートに反応させ、生成物をカラム精製することにより化学式2に示される低分子化合物1を合成した。

【化2】



--- (化学式 2)

【0019】

【実施例】

図 6 には、本発明の光学異方素子を直線偏光性の紫外光を偏光露光することにより作製する場合の製造方法（装置）の例を示す。但し、本発明の光学異方素子の製造方法はこれに限定されるものではない。

電源 6 2 によって励起された紫外線ランプ 6 1 で発生した無秩序光 6 6 は、光学素子 6 3（例えば、グランテラープリズム）をもって直線偏光性の紫外線 6 7 に変換され、フィルム 6 5 上に塗布（コート）された感光性の材料の膜 6 4 に照射する。本発明の製造法により、光軸の傾いた光学異方素子を作製した実施例を以下に示す。

【 0 0 2 0 】

（１） 3 . 7 5 重量%の重合体 1 および 1 . 2 5 重量%の低分子化合物 1 をジクロロエタンに溶解し、基板上に約 $2 \mu\text{m}$ の厚さで塗布し製膜した。

（２） 上記製膜した基板の製膜面側と裏側（基板側）から、製膜面（基板）の法線方向に対して 2 0 度傾斜する方向から、グランテラープリズムを用いて直線偏光に変換した紫外線を、それぞれ $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、 $200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ずつ 1 8 0 度対称に照射した。

（３） 次いで、照射する紫外線の電界振動面を照射方向軸まわりに + 6 0 度回転し、上記製膜した基板の製膜面側と裏側（基板側）から、製膜面（基板）の法線方向に対して 2 0 度傾斜する方向から、グランテラープリズムを用いて直線偏光に変換した紫外線を、それぞれ $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、 $200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ずつ 1 8 0 度対称に照射した。

（４） 次いで、照射する紫外線の電界振動面を照射方向軸まわりに - 1 2 0 度回転し、上記製膜した基板の製膜面側と裏側（基板側）から、製膜面（基板）の法線方向に対して 2 0 度傾斜する方向から、グランテラープリズムを用いて直線偏光に変換した紫外線を、それぞれ $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、 $200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ずつ 1 8 0 度対称に照射した。

（５） 照射を終えた基板（製膜）を 100°C に加熱した後、室温まで冷却した。

このように作製された光学異方素子の位相差の角度依存性は、図 4 のように配置した場合、O 方向（入射角は、基材法線から 5 0 度）から光が通過する場合、屈折率は、面平行方向 > 面垂直方向で位相差は 6 0 nm、P 方向（入射角は、基

材法線から50度)から光が通過する場合、屈折率は、面平行方向<面垂直方向で位相差は10nm、Q、Q'方向(入射角は、基材法線から50度)から光が通過する場合、屈折率は、面平行方向>面垂直方向で位相差は10nm以下であった。

【0021】

得られた基板を、カシオ製液晶カラーテレビEV-510の偏光シートを剥がし、液晶セルの上面もしくは下面に1枚貼り合わせ、次いで、偏光シート(日東電工製 HEG1425DU)を上下1枚ずつ貼り合わせた。各光学素子の軸配置は、図5に示すようにした。

図5において、51は基板であり、a、a'、a"がそれぞれの屈折率楕円体の傾斜方向を示し、52は液晶セルであり、b、b'がプレチルト方向を示し、53、53'は偏光シートであり、c、c'がそれぞれの光吸収軸方向を示している。

このような構成で液晶カラーテレビを駆動し、白表示および黒表示した場合のコントラスト比が5になるところを視野角と定義し、上下左右方向の視野角を測定した。コントラスト比の測定には、トプコン製BM-5Aを用いた。結果を表1に示す。

表1のとおり、本発明の実施例で(上下、左右方向の)視野角が拡大することが確認された。

【表1】

フィルム	視野角(°)			
	上	下	左	右
実施例1	15	43	60	51
比較例1(偏光シートのみ)	5	20	40	33

本発明の光学異方素子およびその製造法では、偏光露光により位相差を生じた素子に、更に紫外線を照射することにより未反応の感光性基の光反応を促進させ、素子中の配向を強固に固定することができる。このような光学異方素子は、耐熱性、光安定性に優れ実用に充分であった。

【0022】

【発明の効果】

従来、液晶表示装置において視野角拡大用の光学異方素子として活用できるような、光軸の傾斜した光学素子を製造するには煩雑な工程を要したうえ、液晶表示装置の視野角拡大効果を得るには該光学異方素子を2枚要していたが、本発明により、感光性の重合体ないしは感光性の重合体と低分子化合物の混合体の膜に偏光露光するという簡便な工程で、1枚でも液晶表示装置の視野角拡大効果が得られる光学異方素子の製造が可能となった。

【 0 0 2 3 】

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の光学異方素子の製造方法における偏光露光方向を示す概念図

【図 2】

偏光露光により感光した側鎖の模式図

【図 3】

偏光露光後の分子運動により配列した側鎖の模式図

【図 4】

本発明の光学異方素子の屈折率楕円体の模式図

【図 5】

視野角特性評価時の光学系

【図 6】

本発明の光学異方素子の製造方法を示す概念図

【 0 0 2 4 】

【符号の説明】

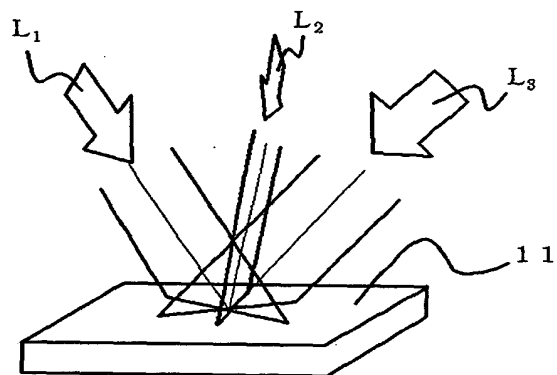
- L_1 、 L_2 、 L_3 ・・・直線偏光性の光
- 1 1・・・塗布膜
- 6 1・・・紫外線ランプ
- 6 2・・・電源
- 6 3・・・光学素子（グランテーラープリズム）
- 6 4・・・膜（フィルム）
- 6 5・・・基材

6 6 . . . 無秩序光

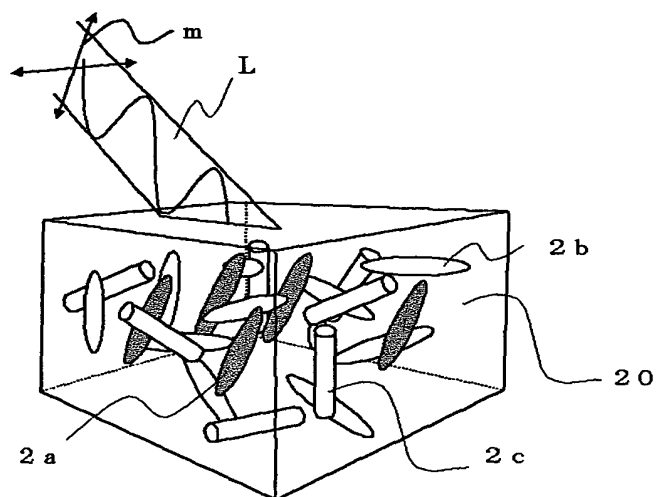
6 7 . . . 直線偏光性の紫外線

【書類名】 図面

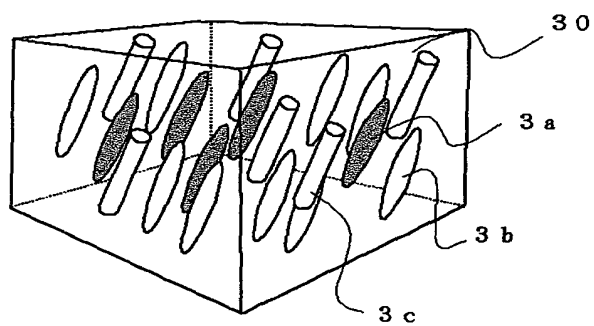
【図 1】



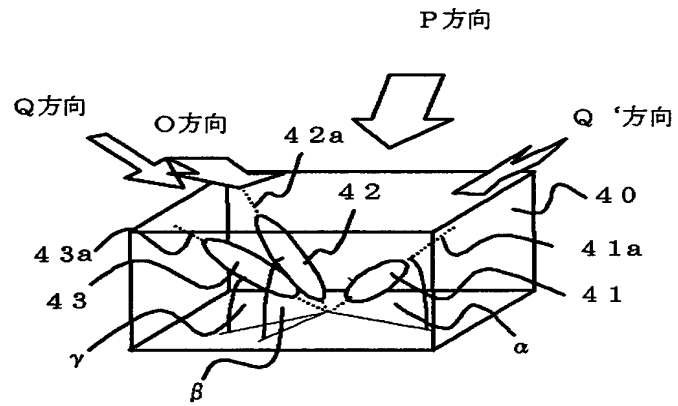
【図 2】



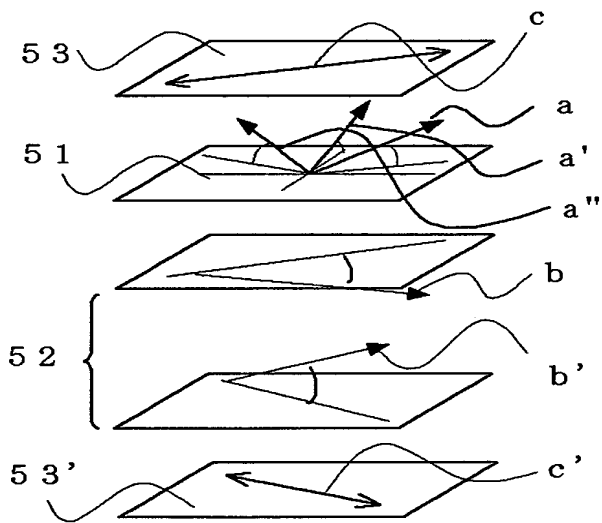
【図 3】



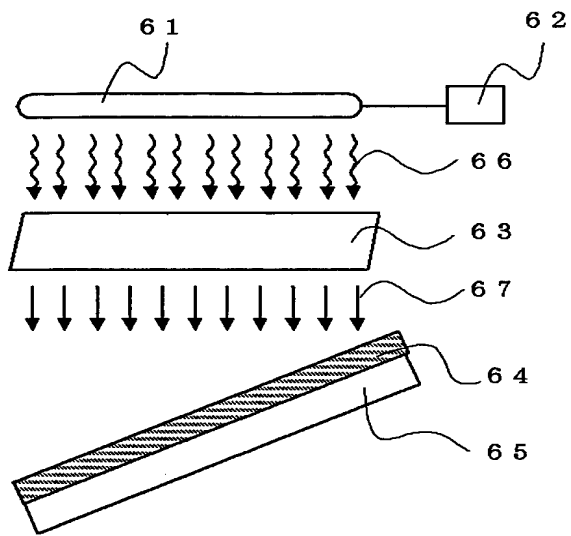
【图 4】



【图 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】感光性の重合体と低分子化合物の混合体の膜に、紫外線を照射することによって、分子配向させ該高分子材料内に位相差とその角度依存性を任意に発現させた光学異方素子および、その製造法の実現。

【構成】感光性の重合体と低分子化合物の混合体を基板上に塗布し製膜する。該膜に、紫外線ランプ、電源あるいは、自然光を偏光に変換する光学素子（例えばグランテーラープリズム）からなる装置を用い、互いに電界振動面が異なる直線偏光性の光を少なくとも2方向から照射すると、膜中に位相差が誘起され、1枚でも液晶表示装置の視野角拡大に有効な光学異方素子を提供できる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000251060]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市中区上前津1丁目4番5号

氏 名 林テレンプ株式会社